



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 04 726 A 1

51 Int. Cl.⁵:
B 03 B 5/30
B 03 B 1/04
B 03 B 9/06
B 29 B 17/00

21 Aktenzeichen: P 43 04 726.2
22 Anmeldetag: 14. 2. 93
43 Offenlegungstag: 18. 8. 94

DE 43 04 726 A 1

71 Anmelder:
Siebert, Martin, Dipl.-Ing., 12161 Berlin, DE

74 Vertreter:
Hemmerich, F., 40237 Düsseldorf; Müller, G.,
Dipl.-Ing.; Große, D., 57072 Siegen; Pollmeier, F.,
Dipl.-Ing., 40237 Düsseldorf; Valentin, E., Dipl.-Ing.,
57072 Siegen; Gihlske, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte,
40237 Düsseldorf

72 Erfinder:
gleich Anmelder

56 Entgegenhaltungen:
DE 41 27 572 C1
DE 29 00 666 C3
DE 25 52 481 C2
DE 42 08 104 A1
DE-OS 25 39 960
DD 2 18 860

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Trennung von Kunststoffen unter Nutzung von deren unterschiedlichem Wärmeausdehnverhalten

57 Mit der hier beschriebenen Erfindung werden zur Sortierung von Kunststoffen Dichtedifferenzen genutzt, welche sich bei Temperaturerhöhung aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungen der einzelnen Kunststoffe ergeben. Besonders teilkristalline Kunststoffe zeigen starke Dichteänderungen im Kristallitschmelzbereich. Die Kristallitschmelzbereiche liegen bei einzelnen Kunststoffsorten in unterschiedlichen Temperaturbereichen, wodurch diese über die Dichte zwischen den einzelnen Temperaturbereichen getrennt werden können. Es wird dadurch möglich, Polyolefingemische in Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte und Polypropylen aufzutrennen. Das Verfahren bei der Auftrennung der Polyolefine ist weitgehend unempfindlich bezüglich der unterschiedlichen Dichten einzelner Kunststofftypen. Es kann auch gefülltes Polypropylen sicher abgetrennt werden. Im Gegensatz zu anderen Sortierverfahren, wie der Handsortierung, kann hier eine hohe Ausbeute bei hoher Sortierqualität erzielt werden, und die Sortierung selbst kann insgesamt wirtschaftlicher durchgeführt werden.

DE 43 04 726 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 94 408 033/400

5/33

Beschreibung

Es ist Stand der Technik, Kunststoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte zu trennen. Dies läßt sich unter Verwendung von Flüssigkeiten im Schwimm-Sinkverfahren durchführen. Kunststoffe mit einer geringeren Dichte als der Flüssigkeit schwimmen in dieser auf, während Kunststoffe mit einer höheren Dichte absinken. Die einfachste Methode ist hierbei, die Trennung in einem einfachen Flüssigkeitsbehälter durchzuführen. Als weitere Methoden kommen Hydrozyklonverfahren oder der Einsatz von Zentrifugen zur Anwendung. Als Trennmedium wird bei Kunststoffen in der Regel Wasser verwendet. Die Dichte des Wassers läßt sich durch die Zugabe von Salzen oder durch Zumischen von Flüssigkeiten, wie Alkohol, gezielt verändern. Durch eine Hintereinanderschaltung mehrerer Trennschritte mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte ist eine Trennung nach mehreren Kunststoffsorten möglich.

Um eine gute Trennung nach Kunststoffsorten zu erzielen, müssen deren Dichtebereiche weit genug voneinander entfernt liegen und dürfen keine Überschneidungen aufweisen. Durch den Einsatz von Zentrifugen können selbst noch relativ geringe Unterschiede in der Dichte zur Trennung genutzt werden. Derzeit werden Schwimm-Sinkverfahren hauptsächlich dazu verwendet, Polyolefine aus vermischten Kunststoffsabfällen abzutrennen. Bei Kunststoffen aus dem Hausmüll, oder wie sie auch beim "Dualen-System" gesammelt werden, bilden die Polyolefine den größten Anteil. Die Polyolefine werden als Schwimmfraktion von den restlichen, zum Teil von Hand vorsortierten Kunststoffen, abgetrennt und danach gemischt weiter verarbeitet, da es bis heute noch kein Verfahren gibt, Polyolefine in die einzelnen Bestandteile LDPE (Polyethylen mit niedriger Dichte), HDPE (Polyethylen mit hoher Dichte) und PP (Polypropylen) zu zerlegen. /1/ HDPE und PP lassen sich zwar bei relativ guten mechanischen Kennwerten gemischt verarbeiten. Störender wirken sich hier jedoch Anteile an LDPE aus.

Prinzipiell ist bei den Polyolefinen eine Trennung in die einzelnen Bestandteile erstrebenswert, um bessere und differenziertere Qualitäten bezüglich der Recyclate erzielen zu können.

Mit der hier beschriebenen Erfindung wird die Auftrennung eines Polyolefingemisches in LDPE, HDPE und PP erreicht.

Nach Anspruch 1) wird hierzu die Dichteänderung von Kunststoffen genutzt, welche sich bei einer Temperaturerhöhung auf Grund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungen der einzelnen Kunststoffe und Kunststofftypen ergeben.

Darstellung 1 zeigt diese Ausdehnung für nicht geschäumte oder gefüllte Kunststoffe in Form der Änderung des "Spezifischen Volumens" ausgehend von Raumtemperatur am Beispiel von LDPE, HDPE und PP. /2/ Im Kristallitschmelzbereich von HDPE (Kristallitschmelzbereich ca. 120°C bis 130°C) und PP (Kristallitschmelzbereich ca. 155°C bis 170°C) ändert sich deren spezifisches Volumen fast sprunghaft. Bei LDPE ist diese Änderung nicht so stark ausgeprägt. Der Kristallitschmelzbereich endet hier bei ca. 105°C.

Die senkrechten Balkenstriche am Anfang der Kurven zeigen die Bandbreiten, welche die einzelnen Kunststoffe LDPE, HDPE und PP bei Raumtemperatur bezüglich ihres spezifischen Volumens jeweils einnehmen können. Bei Temperaturerhöhung werden diese Bandbreiten bzw. Streubreiten enger, vor allem in den jewei-

ligen Kristallitschmelzbereichen.

In Darstellung 2 wird dieser Sachverhalt qualitativ dargestellt.

Es ist in Darstellung 2 unschwer zu erkennen, daß die Streubreite ab ca. 100°C bei LDPE und PP kaum noch einen negativen Einfluß auf die Trennbarkeit der beiden voneinander hat. Ähnliches gilt für die Trennung von LDPE und HDPE. Die Trennung von HDPE und PP kann im Bereich von ca. 150°C sicher durchgeführt werden. Bei gefülltem PP würde sich dessen Spezifisches Volumen zusätzlich verringern, wodurch sich die Trennbarkeit in diesem Temperaturbereich sogar noch verbessert. Unterhalb von ca. 125°C ist diese Trennung bei gefülltem PP nicht mehr gewährleistet. Aus Darstellung 1 und 2 wird deutlich, daß bei höheren Temperaturen größere Unterschiede bezüglich der Spezifischen Volumina bei gleichzeitig geringeren Streubreiten zur Trennung genutzt werden können. Es wird dadurch eine relativ sichere Trennung in LDPE, HDPE und PP möglich. Für die Trennung eignen sich prinzipiell am besten Zentrifugen, da mit diesen Geräten hohe Fliehkräfte bei relativ wenig Turbulenz innerhalb der Trennflüssigkeit erzeugt werden können. Sie sind in ihrer Bauweise kompakt, haben eine hohe Durchsatzleistung und die zu trennenden Stoffe kommen schon vorgetrocknet aus der Maschine.

Betrachtet man in Darstellung 1 oder 2 die Bandbreiten der Spezifischen Volumina bei Raumtemperatur, so ist hier unschwer zu erkennen, daß sowohl LDPE und PP, als auch LDPE und HDPE nicht sauber über die Dichte getrennt werden können. PP und HDPE sind hier bei Raumtemperatur zwar trennbar, die Dichtedifferenzen sind hier aber gering und da in der Praxis vor allem PP auch gefällt sein kann, ist hier eine saubere Trennung zusätzlich erschwert oder unmöglich.

In Darstellung 1.) sind die Verläufe mehrerer möglicher Trennflüssigkeiten eingezeichnet.

1) Diethylenglycoldiethylether

2) 3-Methoxy-3-methylbutanol

3) Wasser-Alkohol-Gemisch mit einer Dichte bei 20°C von 0.92.

In Anspruch 8 wird zusätzlich noch Cyclopentanol zur Trennung von Polyolefingemischen aufgeführt, und es werden die Mischungen von allen hier genannten Flüssigkeiten untereinander und mit anderen Flüssigkeiten beansprucht. Die hier aufgeführten Flüssigkeiten eignen sich aufgrund ihres Dichteverlaufs in Abhängigkeit von der Temperatur besonders zur Auftrennung der Polyolefine. Sie sind relativ unbedenklich bezüglich ihrer Toxikologie. Sie sind kostengünstig im Einkauf und haben keinen zu erwartenden negativen Einfluß auf die Eigenschaften der Polyolefine. Weiterhin ist ihr Siedepunkt nicht allzu hoch, wodurch die Trocknung der Werkstoffe nach dem Trennschritt erleichtert wird.

Bei der Verwendung eines Wasser-Alkohol-Gemisches muß bei höheren Trenntemperaturen mit Überdruck gearbeitet werden. Der Druck beträgt bei 150°C ca. 5 bar. Durch den Überdruck können die Trenntemperaturen sich etwas nach oben verschieben.

Nach Anspruch 1 bis 8 eignen sich prinzipiell alle Flüssigkeiten, die bei den Trenntemperaturen die zur Trennung erforderlichen Dichten bzw. Spezifischen Volumina aufweisen.

Im Bereich von 100°C bis 115°C (Anspruch 3) sind die Dichteunterschiede zwischen LDPE und PP so groß, daß sich selbst durch die jeweiligen Dichtestreungen

keine Überschneidungen mehr ergeben, wodurch eine sichere Trennung möglich wird.

LDPE wird im Gegensatz zum PP in der Regel nicht gefällt. Feste Füllstoffe würden beim PP die Dichteunterschiede zum LDPE noch erhöhen und die Trennbarkeit in diesem Falle noch verbessern.

Ab ca. 120°C steigt das Spezifische Volumen von HDPE stark an und übersteigt das Spezifische Volumen von PP. Zwischen ca. 130°C und 160°C kann das HDPE als Schwimmfraktion nach Anspruch 4 gut vom PP getrennt werden. Auch hier würde jetzt eine Füllung des PP die Dichtedifferenz zum HDPE noch vergrößern, wodurch diese sogar noch besser getrennt werden können. Die Dichtedifferenz zwischen PP und HDPE ist in diesem Temperaturbereich so groß, daß selbst eine Verminderung des Spezifischen Volumens des HDPE durch Zugabe von Additiven sich nicht störend bezüglich der Trennung vom PP auswirkt.

In der Praxis wird normalerweise HDPE nicht gefällt. Sollte dieser Fall jedoch auftreten, so kann dieses HDPE mit einem für die Trennung zu geringen Spezifischen Volumen vor diesem Trennschritt bereits im Vorfeld ausgeschieden werden. Dies läßt sich nach Anspruch 7 dadurch erreichen, indem schon bei der ersten Abtrennung eines Polyolefingemisches aus einem Kunststoffgemenge mit dem Schwimm-Sinkverfahren mit Flüssigkeitsdichten (Wasser-Alkohol-Mischungen) im Bereich von 0,97 bis 1,00 bei Raumtemperatur gearbeitet wird. In der Praxis wird dies aber nicht erforderlich sein.

Es sind verschiedene Verfahrensführungen zur Trennung von Polyolefingemischen unter Ausnutzung des hier beschriebenen Verfahrens denkbar.

1.) Variante:

Sukzessive Temperaturerhöhung in drei Stufen zur Abtrennung von LDPE, HDPE und PP als Schwimmfraktion aus einem Gemengestrom verschiedenster Stoffe bzw. Werkstoffe (Anspruch 3 bis 5).

2.) Variante:

Abtrennung eines Polyolefingemisches aus einem Gemengestrom durch Schwimm-Sinktrennung mit Wasser.

Anschließend Auftrennung des Polyolefingemisches in LDPE, HDPE und PP in zwei Stufen bei unterschiedlichen Trenntemperaturen, wobei in der letzten Stufe PP als Sinkfraktion gewonnen wird (Anspruch 6).

3.) Variante:

Abtrennung eines Polyolefingemisches aus einem Gemengestrom durch Schwimm-Sinktrennung mit Flüssigkeiten (Wasser-Alkohol-Mischung) mit einem Spezifischen Volumen im Bereich von 1,01 cm³/g bis 1,03 cm³/g bei 20°C (Anspruch 7).

Anschließend weiter gemäß Variante 1 oder gemäß Anspruch 6.

Die zweite und dritte Variante wird bezüglich der sortenreinen Abtrennung durch gefälltes PP nicht gestört, da das PP jeweils im letzten Trennschritt als Sinkfraktion gewonnen wird.

Bei der dritten Variante können störende Einflüsse bezüglich der Sortierung durch eventuell gefälltes HDPE ausgeschaltet werden.

Durch das hier beschriebene Verfahren können Polyolefine in LDPE, HDPE und PP aufgetrennt aus Gemengeströmen separiert werden. Im Gegensatz zu anderen Sortierverfahren, wie der Handsortierung, wird hier ei-

ne hohe Ausbeute bei hoher Sortierqualität erzielt, wodurch die Sortierung wesentlich effektiver und kostengünstiger durchgeführt werden kann. Das Verfahren ist dazu geeignet, Mahlgut aus gemischten Kunststoffen nach Sorten aufzutrennen, wobei die Sortierqualität weitgehend unabhängig von der Korngröße des Mahlgutes ist. Dadurch wird es möglich, Kunststoffe bei der Sammlung schon dezentral zu Zerkleinern und volumenreduziert zu transportieren. Das Material somit rieselfähig und läßt sich dadurch auch leichter zu händeln. Die gesamte Sammellogistik würde sich dadurch vereinfachen und kostengünstiger gestalten.

Literatur:

/1/ Menges, Michaeli, Bittner Recycling von Kunststoffen Carl Hanser Verlag 1992 (Beitrag von J. Brandrup)

/2/ Kühlen von Extrudaten VDI-Verlag, Düsseldorf 1978 (Seite 12).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung verschiedener Kunststoffsorten und Kunststofftypen aus einem Gemenge durch Schwimm-Sinkverfahren im Gravitations- oder Zentrifugalfeld unter Ausnutzung der unterschiedlichen Dichten zu trennenden Kunststoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Trennung die Dichtedifferenzen genutzt werden, welche sich bei einer Temperaturerhöhung bei einzelnen Kunststoffsorten und Kunststofftypen, ausgehend von Raumtemperatur, ab einem bestimmten Temperaturniveau und in bestimmten Temperaturbereichen ergeben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem Verfahren Kunststoffe, wie Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE) und Polypropylen (PP) jeweils für sich getrennt aus Werkstoffgemengen durch Sink-Schwimmverfahren abgetrennt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Temperaturbereich von 50°C bis 125°C mit Flüssigkeiten mit einem Spezifischen Volumen im Bereich von 1,10 cm³/g bis 1,27 cm³/g Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) durch Sink-Schwimmverfahren aus Gemengeströmen abgetrennt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Temperaturbereich von 125°C bis 170°C mit Flüssigkeiten mit einem Spezifischen Volumen im Bereich von 1,16 cm³/g bis 1,30 cm³/g Polyethylen hoher Dichte (HDPE) durch Sink-Schwimmverfahren aus Gemengeströmen abgetrennt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Temperaturbereich oberhalb von 170°C mit Flüssigkeiten mit einem Spezifischen Volumen unterhalb von 1,38 cm³/g Polypropylen durch Sink-Schwimmverfahren aus Gemengeströmen abgetrennt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Input ein Polyolefingemisch (LDPE, HDPE und PP) genommen wird, von welchem nach Anspruch 3 zuerst LDPE als Schwimmfraktion abgetrennt und dann in der nächsten Trennstufe nach Anspruch 4 HDPE in eine Schwimm- und PP gleichzeitig in eine Sinkfraktion aufgetrennt und separiert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefingemisch aus einem Ge-

mengestrom durch Sink-Schwimmverfahren als Schwimmfraktion gewonnen wird, wobei die Trennflüssigkeit mit ihrem Spezifischen Volumen im Bereich von $1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ bis $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 20°C liegt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Trennflüssigkeiten folgende Flüssigkeiten Diethylenglycoldiethylether (1, Darstellung 1), 3-Methoxy-3-methylbutanol (2, Darstellung 1), Wasser-Alkohol-Gemisch mit einer Dichte zwischen 0.86 und 0.94 bei 20°C (3, Darstellung 1), Cyclopentanol, und deren Mischungen untereinander oder mit anderen Flüssigkeiten verwendet werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

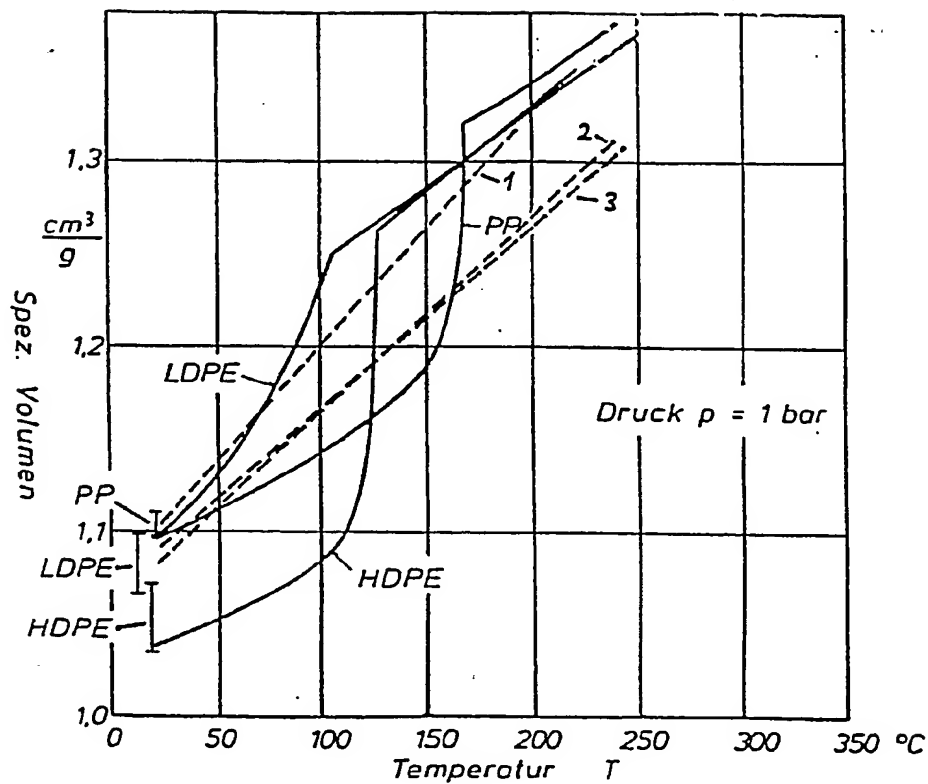
50

55

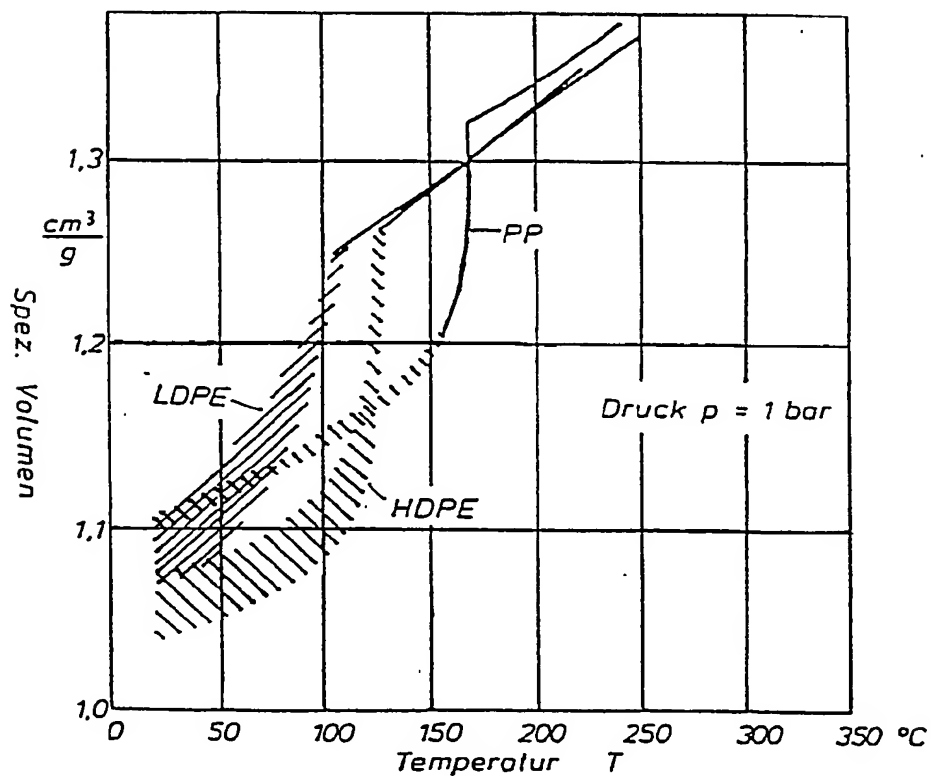
60

65

- Leerseite -



Darstellung 1



Darstellung 2